

?S PN=JP 6056545  
S10 1 PN=JP 6056545  
?T S10/5

10/5/1  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009685661 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1993-379215/199348  
XRAM Acc No: C93-168317  
XRPX Acc No: N93-292860

Shrinkage-matched via paste compsn. - for co-firing with glass ceramic material

Patent Assignee: INT BUSINESS MACHINES CORP (IBMC ); IBM CORP (IBMC )  
Inventor: CASEY J A; DIVAKARUNI R S; NATARAJAN G; REDDY S S N; SAMMET M  
Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 572343  | A1   | 19931201 | EP 93480042 | A    | 19930419 | 199348 B |
| JP 6056545 | A    | 19940301 | JP 9396201  | A    | 19930422 | 199413   |
| US 5336444 | A    | 19940809 | US 92890898 | A    | 19920529 | 199431   |
| US 5468445 | A    | 19951121 | US 92890898 | A    | 19920529 | 199601   |
|            |      |          | US 94281716 | A    | 19940728 |          |
| JP 2524466 | B2   | 19960814 | JP 9396201  | A    | 19930422 | 199637   |

Priority Applications (No Type Date): US 92890898 A 19920529; US 94281716 A 19940728

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; GB 1597572; JP 2126700; US 4594181; US 4714570

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC                               | Filing Notes   |
|------------|------|-----|----|--|--|
| EP 572343  | A1   | E   | 12 | H05K-003/40                            |  |
|            |      |     |    | Designated States (Regional): DE FR GB |  |
| JP 6056545 | A    |     | 9  | C04B-037/00                            |  |
| US 5336444 | A    |     | 8  | H01B-001/00                            |  |
| US 5468445 | A    |     | 10 | B22F-007/08                            | Div ex application US 92890898<br>Div ex patent US 5336444 |
| JP 2524466 | B2   |     | 8  | C04B-037/00                            | Previous Publ. patent JP 6056545                           |

Abstract (Basic): EP 572343 A

A metallurgical paste compsn. for cofiring with a glass-ceramic material, comprises a conductive first metal (pref. Cu) and an oxidisable second metal (pref. Fe, Ni or Co) dispersed in an organic medium.

A metallurgical compsn., for use with semiconductor packaging substrates, comprises a conductive sintered first metal, oxides of the first metal and oxides of a second metal.

Also claimed are processes for producing (hermetic) substances having co-fired dielectric material and metal, by use of the above paste compsn.

The paste pref. comprises 95-75% Cu and 5-25% oxidisable second metal, pref. Fe. The Cu has a volume shrinkage of greater than 50% and the second metal is added in amount to reduce the volume shrinkage to 35-45% upon sintering.

USE/ADVANTAGE - The paste compsn. is a metal filled via compsn., for prodn. of multilayer ceramic circuit modules. It has a volume shrinkage similar to that of the glass ceramic to avoid formation on sintering and has enhanced adhesiveness to the glass ceramic.

Dwg.1/4

Title Terms: SHRINK; MATCH; PASTE; COMPOSITION; CO; FIRE; GLASS; CERAMIC; MATERIAL

Derwent Class: L03; M26; P53; U11; U14

International Patent Class (Main): B22F-007/08; C04B-037/00; H01B-001/00; H05K-003/40

International Patent Class (Additional): H01B-001/02; H01L-021/48;

H01L-023/498; H05K-001/09; H05K-003/12; H05K-003/46

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56545

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----|--------|
| C 0 4 B 37/00            | B    |         |    |        |
| H 0 5 K 1/09             | A    | 6921-4E |    |        |
| 3/12                     | B    | 7511-4E |    |        |
| 3/46                     | S    | 6921-4E |    |        |

審査請求 有 請求項の数12(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-96201

(22)出願日 平成5年(1993)4月22日

(31)優先権主張番号 890898

(32)優先日 1992年5月29日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 ジョン・アルフレッド・キャセイ

アメリカ合衆国12603、ニューヨーク州ボ  
ーキーブシー、ニュー・ハッケンサック・  
ロード349

(74)代理人 弁理士 頓宮 孝一 (外4名)

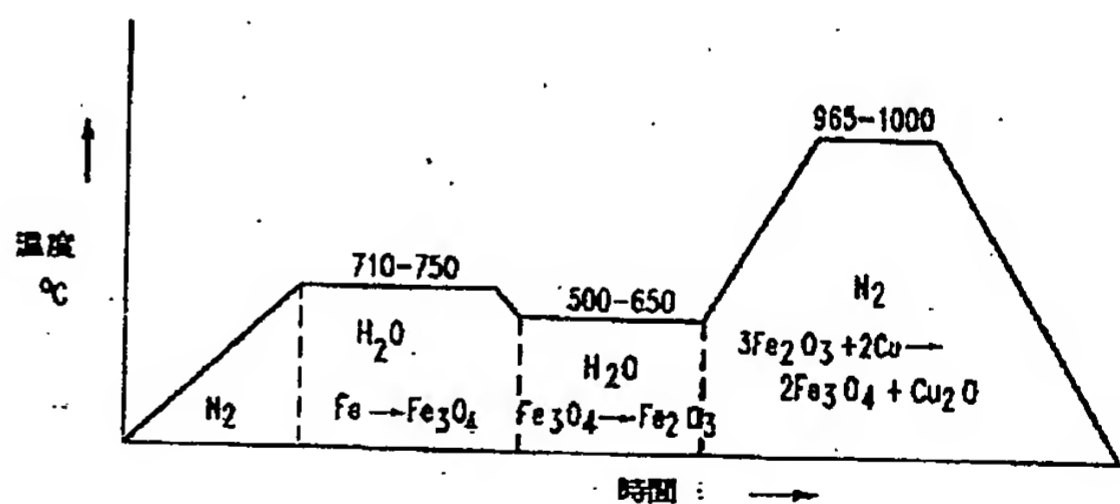
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バイア用金属含有ペースト組成物およびその焼結方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、その体積収縮率がセラミック材料の体積収縮率と近似しかつセラミックへの接着が強化されるバイア組成物およびその焼結方法を提供することである。

【構成】 本バイア組成物は、導電性の第1金属と、酸化可能な第2金属と、有機媒体とを含む。そして本発明の焼結方法は、例えば図2に示すようなサイクルに従う。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性の第1の金属と、

酸化可能な第2の金属と、

上記第1および第2の金属を分散させる有機媒体とを含む、ガラス・セラミック材料と共に焼成するための金属含有ペースト組成物。

【請求項2】上記導電性の第1の金属を全金属に対して約95～75重量%と、上記酸化可能な第2の金属を約5～25重量%とを含む、請求項1の金属含有ペースト組成物。

【請求項3】上記第1の金属が銅であり、上記第2の金属が、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1または2の金属含有ペースト組成物。

【請求項4】上記第2の金属が、鉄であることを特徴とする、請求項3の金属含有ペースト組成物。

【請求項5】焼結した導電性の第1の金属と、

上記第1の金属の酸化物と、

第2の金属の酸化物とを含む、半導体パッケージング基板と共に使用する金属含有組成物。

【請求項6】誘電体材料に、有機媒体に分散させた、導電性の第1の金属と酸化可能な第2の金属とを含む金属含有ペーストを塗布する段階と、

上記有機媒体を除去し、上記第1の金属を焼結し、上記第2の金属の少なくとも一部を酸化させるのに十分な温度で上記のペーストおよび誘電体材料を焼成する段階とを含む、共に焼成した誘電体材料と金属とを有する基板の製造方法。

【請求項7】上記金属含有ペースト組成物が、上記導電性の第1の金属を全金属に対して約95～75重量%と、上記酸化可能な第2の金属を約5～25重量%を含む、請求項6の方法。

【請求項8】上記第1の金属が銅であり、上記第2の金属が、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択されることを特徴とする、請求項7の方法。

【請求項9】上記第2の金属が鉄であり、上記焼成が、鉄を酸化して $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成し、銅を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と反応させて上記金属の上記誘電体材料への接着を強化するのに十分な量の $\text{CuO}_2$ を上記金属中に生成させる条件で実施されることを特徴とする、請求項8の方法。

【請求項10】全金属に対して約95～75重量%の銅からなる第1の金属と、約5～25重量%の鉄からなる酸化可能な第2の金属と、上記第1および第2の金属を分散させる有機媒体とを含む金属含有ペーストを、誘電体に塗布する段階と、

上記ペーストと上記誘電体の材料を、 $3\text{Fe} + 2\text{O}_2$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成する温度で焼成する段階と、

上記温度を、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に転移する温度に下げる段階と、

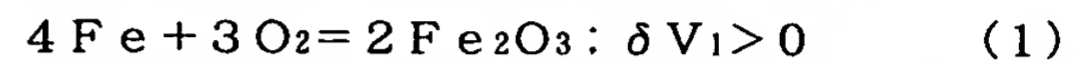
上記温度を、 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Cu}$ が $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_2$

2

$\text{O}$ を生成する温度に上げる段階とを含む、共に焼成した誘電体と金属とを有する密封基板を製造する方法。

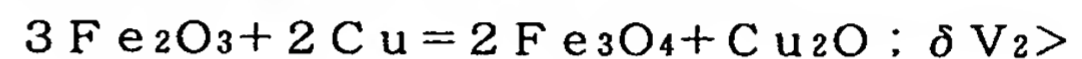
【請求項11】全金属に対して約95～75重量%の銅と、約5～25重量%の鉄と、上記銅および鉄を分散させる有機媒体とを含む金属含有ペーストを、誘電体に塗布する段階と、

下記の反応(1)により $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成するのに適した第1の温度および雰囲気で焼成を行う段階と、



10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成するのに適した第2の温度および雰囲気に温度を下げ雰囲気を変更する段階と、

下記の反応(2)により酸化第一銅が生成される第3の温度および雰囲気で焼結を行う段階と



0; ここで $\delta V_1 > \delta V_2$  (2)

を含む、共に焼成した誘電体と金属とを有する密封基板の製造方法。

【請求項12】(a) 全金属に対して約95～75重量%の銅と、約5～25重量%の鉄と、上記銅および鉄を分散させる有機媒体とを含む金属含有ペーストを、誘電体材料上に塗布する段階と、

(b) 不活性雰囲気中で部分焼結する段階と、

(c) 鉄を酸化して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成するのに十分な時間、680℃を超える温度で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ より安定となるように酸素分圧が十分低い雰囲気中で焼結を行う段階と、

(d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ より安定となるように、温度を下げ、酸素分圧を上昇させる段階と、

(e) 不活性雰囲気中で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部が銅と反応して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ とを生成するのに十分な温度および時間で焼結を行う段階とを含む、共に焼成した誘電体と金属とを有する密封基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、共焼成されるガラスまたはセラミック（以下では単にセラミックと称する）構造と共に使用する、金属で充填したバイア組成物に関するものである。このバイア組成物は、その体積収縮率がセラミックの体積収縮率と近似するように処方することができ、それにより、バイア（特に銅で充填したバイア）とセラミックの焼結時の体積収縮率の不一致の問題が解決される。この新規のバイア組成物は、セラミック材料への接着性が強化されている。

【0002】本発明はまた、新規のバイア組成物の収縮が制御され、接着性が改善される、焼結方法を提供する。

【0003】

【従来の技術】セラミック構造は、通常多層であり、かつそうであることが好ましく、電子回路用基板および電子デバイスの製造に使用されている。多数の異なる構造

が使用されているが、これらの構造のいくつかを下記に記載する。たとえば、多層セラミック基板は、絶縁体として機能するセラミック層の間に挟まれた、導電体として機能するパターン付き金属層からなる。基板は、半導体チップ、コネクタ・リード、キャパシタ、抵抗、カバ―等を取り付けるための端子パッドを設けて設計することができる。埋め込まれた導体レベル間の相互接続は、積層前に各セラミック層中に形成された、金属ペーストで充填された穴によって形成されたバイアを介して行うことができ、これを焼結すると金属をベースとする導体

【0004】一般に、従来のセラミック構造は、セラミック粒子、熱可塑性重合体バインダ、可塑剤、および溶剤を混合して調製したセラミックのグリーンシートから形成される。この組成物を、散布または注型してセラミック・シートまたはスリップとし、後で溶剤を蒸発させると、結合した自立性の柔軟なグリーン・シートが得られる。グリーン・シートは、ブランキング、パンチング、スクリーニング、スタッキング、および積層後、十分な温度で焼成して、重合体バインダ樹脂を蒸発させ、セラミック粒子を焼結させると、高密度のセラミック基板が形成される。

【0005】電子回路基板の形成に使用する導体は、モリブデン、タングステン等の高融点金属、または金等の貴金属とすることができる。しかし、銅や銅合金等の、電気抵抗が低く、低コストの導体を使用することが望ましい。

【0006】多層セラミック構造の製造における主要な問題は、金属バイアとセラミックの体積収縮率が一致せず、また一部には金属バイアと周囲のセラミックの接着が不十分なために、金属バイアとセラミック材料の間に隙間が生じることである。

【0007】代表的なバイア・ペースト組成物は、金属粒子、エチル・セルローズ系の有機バインダ、溶剤、可塑剤、および流動調整剤からなる。

【0008】バイア組成物に少量のガラス粉末またはセラミック粒子（フリット）を添加すると、金属とセラミックの熱膨張係数の不一致から生じる応力が緩和されることが知られている。フリットの量は、高性能の回路に必要な導電性をできるだけ高く保つために、少量にする。有用なペースト組成物は、粉末状金属成分の一部として、約10%の粉末フリットを含有する。

【0009】しかし、たとえば銅ペーストに少量のフリットを添加した後でも、固形分をできるだけ高くしても銅ペーストの体積収縮率は40%を超える。実際に、88重量%の銅を含有する銅ペーストの体積収縮率の理論値は55%である。一方、代表的なセラミックの焼成時の体積収縮率は、約40%である。導体とセラミックの全体積収縮率のこの差（すなわち体積収縮率の不一致）により、バイアとセラミックとの間に隙間が生じる。

【0010】これまで、収縮率を一致させ、金属と誘電体の接着力を強化しようと試みながら、導電性に関してバイアの完全性を維持することは不可能であった。

【0011】たとえば、米国特許第4880684号明細書には、誘電率が低く、熱膨張係数が好ましく、比較的低い温度（850～1000℃）での焼成が可能で、金、銀、銅等の金属と共に使用できる、ガラス・セラミック組成物を使用することの諸利益が記載されている。熱的に一致しない材料の間に膨張ゾーンを形成するために、セラミックとこれに付随する内部金属の間に均一な隙間を設ける。この特許は、隙間による密封性の不利益が、キャプチャ・パッドの使用によって解決できると教示している。このパッドは、密封性を与え、応力を緩和し、デバイスを取り付けるための平坦なベースを提供する。したがって、同特許は、金属充填バイアまたはペーストとセラミックの体積収縮率の不一致によって生じる隙間を除去するのではなく、それに対処することを教示している。

【0012】米国特許第4687597号明細書には、微小回路に銅の導体組成物を使用すること、および焼成中の銅の酸化の問題が記載されている。この特許は、微粉化した銅粒子、粗い銅粒子、還元可能な重金属酸化物、および任意選択で超硬金属または表面積の大きい貴金属からなる、銅上にオーバプリントするのに適した、フリットを含まない銅の導体組成物を教示している。超硬金属としてタングステンを使用した場合、タングステンは還元剤として機能し、酸素捕捉剤として働く。

【0013】米国特許第4493789号明細書には、酸化アルミニウム、二酸化シリコン、または類似の酸化物と、高融点の金属粉末（モリブデンまたは白金）を、セラミックのメタライゼーション用のペーストの形で混合することが開示されている。金属の粒径は0.3～8.0μmであり、金属粉末に添加する酸化物粉末の量は、0.1～3.0重量%である。収縮率の制御については何もふれていない。

【0014】米国特許第4409261号明細書には、銅金属プロセスに使用するペーストに、銅粉末とガラス・フリットを混合することが開示されている。銅粉の粒径は、1.0～5.0μmであるが、ガラス・フリットの粒径は、サブミクロンである。ガラス・フリットは、ホウケイ酸鉛ガラス等、低融点のフリットであればよい。銅は純粋なものでも、純粋でなくてもよい。このプロセスは、金属導体の焼成中に保護雰囲気が必要でない。この特許では、銅の収縮率の制御については何もふれていない。

【0015】米国特許第4619836号明細書には、酸素または同等のプラズマを使用して有機バインダを除去する、厚膜金属インク・プロセスの使用が開示されている。これは金属粒子を酸化せず、実際に表面酸化が存在してもそれが除去されることを示している。インクに

粒子の小さいガラス・フリットが添加してあるので、組成物を次にガラス転移温度より高い温度で焼成すると、金属パターンの形成が完了する。

【0016】米国特許第4540604号明細書には、平均粒径が2.0～4.0  $\mu\text{m}$ の、酸化物でコーティングした微小な銅粒子を使用して、銅メタライゼーションペーストを製造することが開示されている。焼成すると酸化物のコーティングが分解し、銅以外の金属添加物が0.2～5.0重量%であるため、得られた金属は複数の焼成後も銅の物理特性を保つ。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主目的は、バイア組成物、特に銅のバイア組成物とセラミック材料との間に隙間ができる問題を解決することにある。

【0018】本発明の他の目的は、バイア、特に銅を含むバイアと、セラミックとの接着力を強化することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、導電性の第1の金属と、酸化可能な第2の金属と、第1および第2金属を分散させる有機媒体とを含む金属含有ペーストによって達成される。本発明の好ましい実施例では、導電性の第1の金属は銅であり、酸化可能な第2の金属は、鉄、ニッケル、およびコバルトからなる群から選択される。最も好ましい実施例では、導電性の第1の金属は銅であり、酸化可能な第2の金属は、バイア組成物中の金属の全量に対して5～25重量%の鉄である。この最も好ましい実施例については、本発明の一部には、焼結時に鉄が酸化して、マグネタイトまたはヘマタイトになり、膨張するのを制御し、したがって銅の収縮を制御することに基づくものである。低温でヘマタイトを形成することにより、制御された量の酸化第一銅が導体に導入され、接着が増強される。

【0020】本発明の他の実施例では、本発明のバイア組成物を使用して、特定の水蒸気焼結サイクルにより、多層セラミック回路モジュールが形成される。

【0021】本発明の他の実施例では、(a)全金属に対して約95～75重量%の銅と、約5～25重量%の鉄と、上記銅および鉄を分散させる有機媒体とを含む金属含有ペーストを、誘電体材料上に塗布する段階と、

(b)不活性雰囲気中で部分焼結する段階と、(c)Feを酸化して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成するのに十分な時間、680℃を超える温度で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ より安定となるように酸素分圧が十分低い雰囲気中で焼結を行う段階と、(d) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ より安定となるように、温度を下げ、酸素分圧を上昇させる段階と、(e)不活性雰囲気中で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部がCuと反応して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ とを生成するのに十分な温度および時間で焼結を行う段階とを含む、共に焼成した誘電体と金属を有する密封基板の製造方法が提供される。

【0022】

【実施例】本発明のバイア組成物は、バイア組成物の体積収縮率を誘電体材料の体積収縮率と同等にすることが望まれる電子デバイスに使用できる。本発明のバイア組成物および焼結プロセスが適用できる厚膜多層相互接続回路板の例については、米国特許第4910643号および第4234367号明細書を参照されたい。

【0023】誘電体材料としては、周知のガラスまたはセラミックの誘電体材料なら何でも使用できる。この説明では、これらの誘電体材料として、ガラス・セラミック材料、またはホウケイ酸ガラス等の低温ガラスにアルミナを混合したものを使用するが、これらに限定されるものではない。ガラス・セラミック材料が、本発明の目的にとって最も好ましい材料である。これらのガラス・セラミック材料のいくつかの例を表1に示す。

【表1】

## ガラス・セラミック組成物 (重量%)

|                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 55.0 | 54.5 | 54.5 | 52.3 | 57.8 | 60.0 | 50.0 | 53.9 | 54.0 | 55.0 | 60.0 | 54.5 | 57.0 | 55.0 | 57.0 | 53.9 | 54.0 | 54.5 | 54.0 | 54.0 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.1 | 21.0 | 21.0 | 19.7 | 22.2 | 16.2 | 22.9 | 20.7 | 21.0 | 21.0 | 17.0 | 20.0 | 21.0 | 21.0 | 33.5 | 20.8 | 22.0 | 21.1 | 22.0 | 21.0 |
| MgO                            | 22.3 | 19.8 | 19.8 | 24.0 | 16.0 | 17.8 | 22.2 | 19.6 | 19.0 | 18.0 | 18.0 | 20.0 | 20.0 | 22.0 | 13.5 | 19.6 | 20.0 | 19.9 | 20.0 | 21.0 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.3  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 2.0  | 3.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.3  | 2.7  | 2.7  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 1.8  | 2.8  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 1.5  | 1.0  |      | 3.0  | 2.7  | 2.0  | 2.8  | 2.0  |      |
| C30 <sub>2</sub>               |      | 1.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| MnO                            |      |      | 1.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ZrO <sub>2</sub>               |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| CaO                            |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      | 1.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| NiO                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Li <sub>2</sub> O              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.0  |      |      |      |
| 730 <sub>2</sub>               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.0  |      |      |
| ZnO                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.0  |      |
| CuO                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |

【0024】セラミックの収縮率は、一部には、グリーン・シート中の有機物の量によって決まる。典型的な場合、誘電体材料の総収縮率は約40体積%である。

【0025】電気伝導率の最適化など、所望の特性に応じて、1つまたは複数のバイア組成物を単一が多層電子構造内で使用することができる。

【0026】典型的な従来技術のバイア組成物は、フリットを含有している。カルシウム、マグネシウムのアルミノケイ酸塩、アルミノホウケイ酸塩、アルミナ・ガラスなど、各種の微粉化したフリットが使用できる。ただし、フリットは収縮を制御するために添加されるものである。本発明の新規なバイア組成物は、収縮を制御する酸化可能な金属を含有するので、本発明のバイア組成物にはフリットは必ずしも必要ではなく、また望ましくもない。

【0027】焼結時のバイアの収縮量は、ペーストの組成に依存する。典型的な場合、銅金属のみを含有するバイア組成物では、収縮率は50%を超える。本発明の目的は、バイア組成物の体積収縮率を誘電体材料の体積収縮率と同等になるように調節することであり、これはペーストに酸化可能な金属を添加することによって達成される。

【0028】具体的には、本発明の金属含有バイア組成物は、導電性の第1の金属と、酸化可能な第2の金属と、これらを分散させる有機媒体とからなる。そして、バイア組成物の焼結時の体積収縮率が約35~45%、好ましくは約37~43%となるような量の第2の金属が添加される。

【0029】導電性の第1の金属は、この目的に使用される周知の材料のどれでもよいが、最も好ましいものは銅である。導電性の第1の金属は、バイア組成物の主成分である。したがって、第1の金属の比率は与えられていないが、バイア組成物中の全金属から第2の金属の量を差し引いて簡単に求めることができる。

【0030】酸化可能な第2の金属は、焼結時に酸化される材料であればよく、好ましくは鉄、ニッケル、またはコバルトである。酸化可能な第2の金属の使用量は、バイア組成物中の全金属に対して5~25%の範囲であり、より好ましくは5~20%である。特に指示しないかぎり、本明細書に示す部およびパーセントは、すべて重量部および重量パーセントとする。酸化可能な第2の金属の量が少な過ぎると、バイアの収縮は十分に制御されない。酸化可能な第2の金属の量が増加するにつれて、バイア組成物の収縮量が減少する。酸化可能な第2の金属の量が多過ぎると、バイアは誘電体材料に比べて十分に収縮せず、高密度が得られない。

【0031】酸化可能な金属は、焼結条件に応じて、

(1) 銅などのバイアの金属の酸化を防止し、そのため銅の焼結によって高密度の導電性バイア材料をもたらす、(2) バイア金属の酸化が制御でき、そのため接着が強化される。さらに、添加した材料の酸化により、接触を保つのに必要なだけバイアが膨張し、誘電体本体の収縮率と合致することとなる。

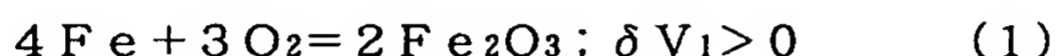
【0032】本発明の好ましい実施例では、銅を含有するバイア・ペーストに5~25%の鉄を添加することにより、銅の収縮を制御するとともに、接着を強化するこ

とができる。鉄が酸化すると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）または $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）となり、体積が膨張する。さらに、低温でヘマタイトが生成すると、 $\text{Cu}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反応によって制御された量の $\text{Cu}_2\text{O}$ がバイア中に導入され、そのためセラミック材料への接着性が強化される。

【0033】本発明の他の実施例では、本発明のバイア組成物を使用して、特定の水蒸気焼結サイクルにより、多層セラミック回路モジュールが形成される。

【0034】本発明のもうひとつの利点は、銅の少ない割合だけを（酸化可能な添加剤の一部が還元することに

低温



高温



ただし  $\delta V_1 > \delta V_2$

【0037】次に、図1を参照して、本発明のこの実施例の熱力学的原理を説明する。線Aおよび線Bは、それぞれ、ある範囲の酸素の分圧（ $p_{\text{O}_2}$ ）および温度条件における $\text{Cu}$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ 、および $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の平衡を表している。線Aより上では $\text{Cu}_2\text{O}$ が安定であり、線Aより下では $\text{Cu}$ が安定である。線Bより上では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が安定であり、線Bより下では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が安定である。線Aと線Bは、約680℃で交差する。約680℃より低い温度では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{Cu}$ 金属が存在しても安定であるが、約680℃より高い温度では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{Cu}$ と反応して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ を生成する。

【0038】本発明では、焼結時の収縮が少ないバイアを形成する際に、これらの熱力学的関係を利用する。本発明による焼結条件を図2、図3、および図4に示す。

【0039】次に図2を参照して、第1の焼結条件について説明する。中性（不活性）の $\text{N}_2$ 雰囲気条件を維持しながら温度を上昇させて、グリーン・シートおよびペースト中の有機物の熱分解を開始させる。必要なら、 $\text{N}_2$ の代わりにアルゴンまたはヘリウムを使用してもよい。その後、熱分解した有機物を710～750℃で、水蒸気雰囲気中（水蒸気+15～35ppmH<sub>2</sub>）で酸化する。この雰囲気は銅を僅かしか酸化しないので、 $\text{Fe}$ が酸化されて $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成する（これらの条件下では $\text{Fe}$ が $\text{Cu}$ より優先的に酸化される）。次に、水蒸気の雰囲気を維持しながら、温度を500～650℃に下げ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換する。次に、雰囲気を窒素に変え、温度を徐々に965～1000℃に上昇させて、セラミック材料を高密度化する。このとき前述の重要な反応（2）が生じて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ に変換される。その後、中性の雰囲気を維持しながら、温度を室温まで下げる。

【0040】反応（2）は2つの点で重要である。第1は、この反応が、バイアの体積収縮率をセラミックの体積収縮率と一致させるのに役立つ体積膨張を伴うことで

より）高温酸化して、周知の共晶効果によりバイアの誘電体への接着が強化されるように焼結サイクルを制御することができることである。

【0035】焼結条件の例は下記のとおりである。この説明では、導電性の第1の金属として銅を、酸化可能な第2の金属として鉄を使用した特定の例について本発明を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0036】焼結中に制御される2つの化学反応は次のとおりである。

ある。第2は、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の生成が制御されることにより、銅を主成分とするバイアとセラミック材料の間の接着が改善されることである。生成する $\text{Cu}_2\text{O}$ の量は、ペースト中の $\text{Fe}$ の量によって決まる。

【0041】ガラス・セラミック材料と $\text{Cu}/\text{Fe}$ バイア・ペーストからなる基板のサンプルを作成した。ガラス・セラミック材料は、表1中の材料を代表するものである。バイア・ペーストは、88% $\text{Cu} + \text{Fe}$ （金属の全重量に対して、 $\text{Cu} 85\% + \text{Fe} 15\%$ ）で、残量はエチルセルロース・バインダとその他の有機物であった。上記の図2に示す焼結条件で基板を焼結した。総収縮率（理論値のパーセント）は44.4%であった。この値を、88%の金属を含む代表的な銅ペーストの通常の収縮率55%と比較すべきである。バイアの焼結後の最終組成は、 $\text{Cu} : 64.2$ 重量%、 $\text{Cu}_2\text{O} : 7.5$ 重量%、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 : 28.3$ 重量%であった。

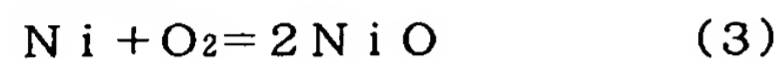
【0042】図2に示した焼結サイクルの考えられる欠点は、焼結サイクル中の高密度化段階で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在するため、 $\text{Cu}$ が必ずしも十分に高密度化されたバイア構造を与えるとは限らないことである。この結果、多孔質になることさえあり得る。この問題は、図3および図4に示すような2段階焼結サイクルによって避けることができる。

【0043】次に図3を参照すると、水蒸気雰囲気中で、温度を徐々に710～750℃に上昇させて、有機物を熱分解し酸化させ、 $\text{Fe}$ を $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に酸化する。次に雰囲気をフォーミング・ガス（ $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ）に切り換え、温度を徐々に965～1000℃に上昇させる。焼結サイクルのこの段階で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{Fe}$ に還元され、これがバイア中の銅と $\text{Cu}-\text{Fe}$ 合金を生成することができる。さらにバイアは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在しなくても高密度化される（セラミックも同様）。高密度化温度の後、雰囲気を銅を僅かに酸化する水蒸気雰囲気、すなわち図1の線Aよりすぐ上の雰囲気に切り換える。これにより $\text{Fe}$ が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に酸化され、それに伴って体積が膨

張する。次に基板を室温まで冷却する。

【0044】図4に示す焼結サイクルの第2段階では、水蒸気中で温度を徐々に室温から500～650℃に上昇させて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換させる。次に、雰囲気を中性( $\text{N}_2$ )に切り換え、温度を徐々に700～900℃に上昇させる。この温度は、反応(2)がちょうど生じる温度であり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ が生成する。中性雰囲気を維持しながら、温度を室温まで下げる。

【0045】上述のように、ニッケル、コバルト等の他の酸化可能な金属もパイア組成物に使用することができる。ニッケルおよびコバルトの酸化反応は下記のとおりである。



【0046】再び図1を参照すると、線CはNiとNiOの平衡反応を示し、線DはCoとCoOの平衡反応を示す。線Cおよび線Dより上では、NiおよびCoの酸化物は安定である。この温度範囲では、NiおよびCoの酸化物は元素状のCuの存在下で安定であり、焼結条件は上述の焼結条件と異なる。

【0047】焼結条件の例を図5に示す。この条件は、酸化可能な金属としてNiを使用してもCoを使用しても同様である。温度を徐々に室温から710～750℃まで上昇させて、有機物を熱分解し酸化する。酸化可能な金属は、これらの条件で酸化される。次に、雰囲気をフォーミング・ガス( $\text{N}_2 + \text{H}_2$ )に切り換え、温度を徐

々に965～1000℃に上昇させて、酸化可能な金属を金属の状態に還元する。この工程が必要なのは、酸化可能な状態の金属が、銅を主成分とするパイアの高密度化を妨げないようにするためである。その後、雰囲気を水蒸気または水蒸気を含む $\text{N}_2$ に切り換えて、反応

(3) または(4)に従って酸化可能な金属を酸化する。次に水蒸気または水蒸気を含む $\text{N}_2$ の雰囲気を維持しながら、温度を室温まで下げる。

【0048】本発明のこの実施例は、NiまたはCoの酸化により、体積が膨張し、それによってパイアの通常の収縮量が減少する点で有利である。また水蒸気または水蒸気を含む $\text{N}_2$ 雰囲気を焼結サイクルの最終段階で調節してCuの酸化を制御し、これによりパイアの周囲のセラミック本体への接着を強化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素の分圧( $p_{\text{O}_2}$ )と温度の逆数との関係であって、本発明に関する熱力学的関係を示す図である。

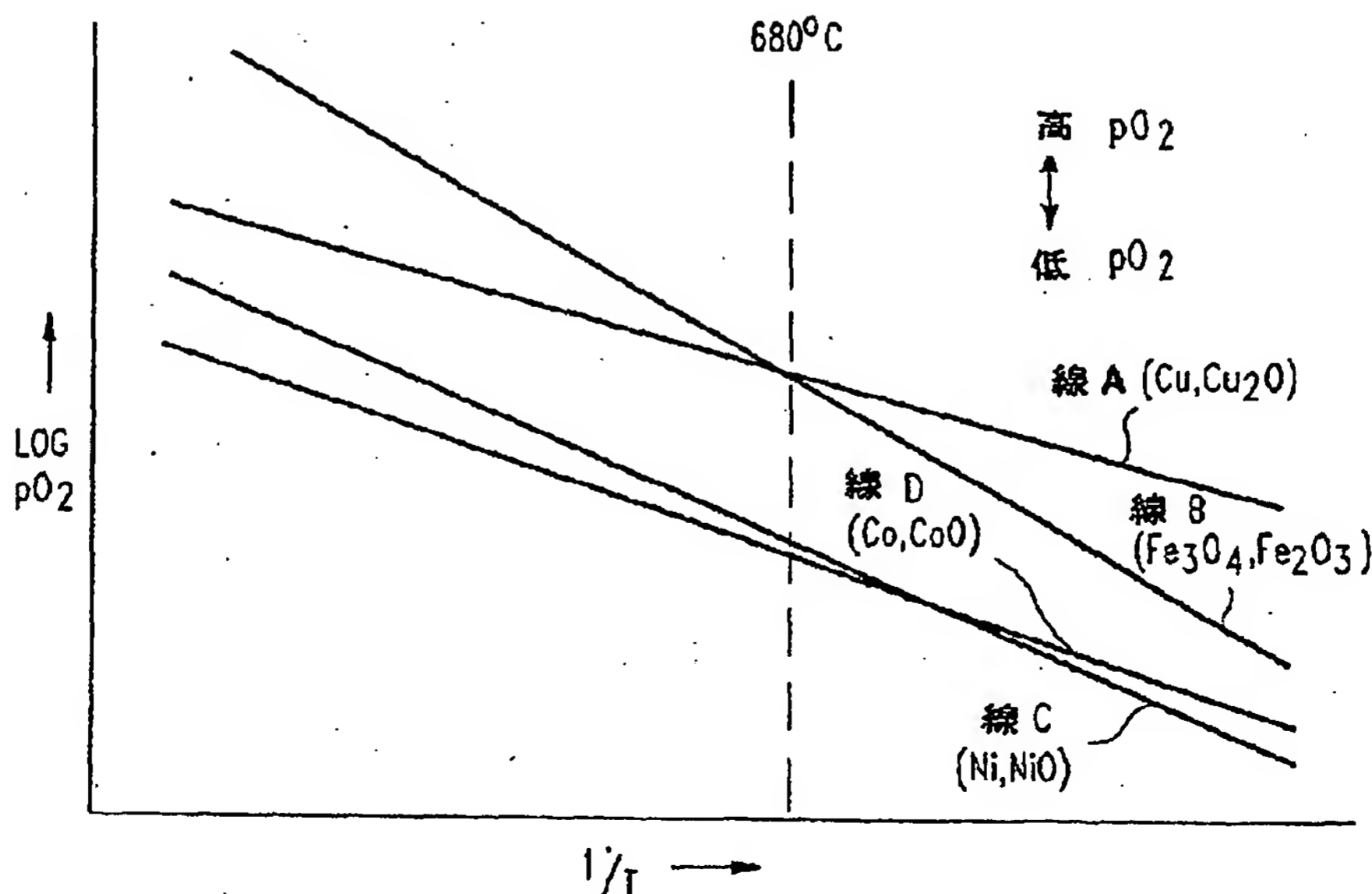
【図2】図1に示す熱力学的関係の第1実施例を有効に利用した1段階水蒸気焼結サイクルを示す図である。

【図3】図1に示す熱力学的関係の第1実施例を有効に利用した2段階水蒸気焼結サイクルのうちの第1段階を示す図である。

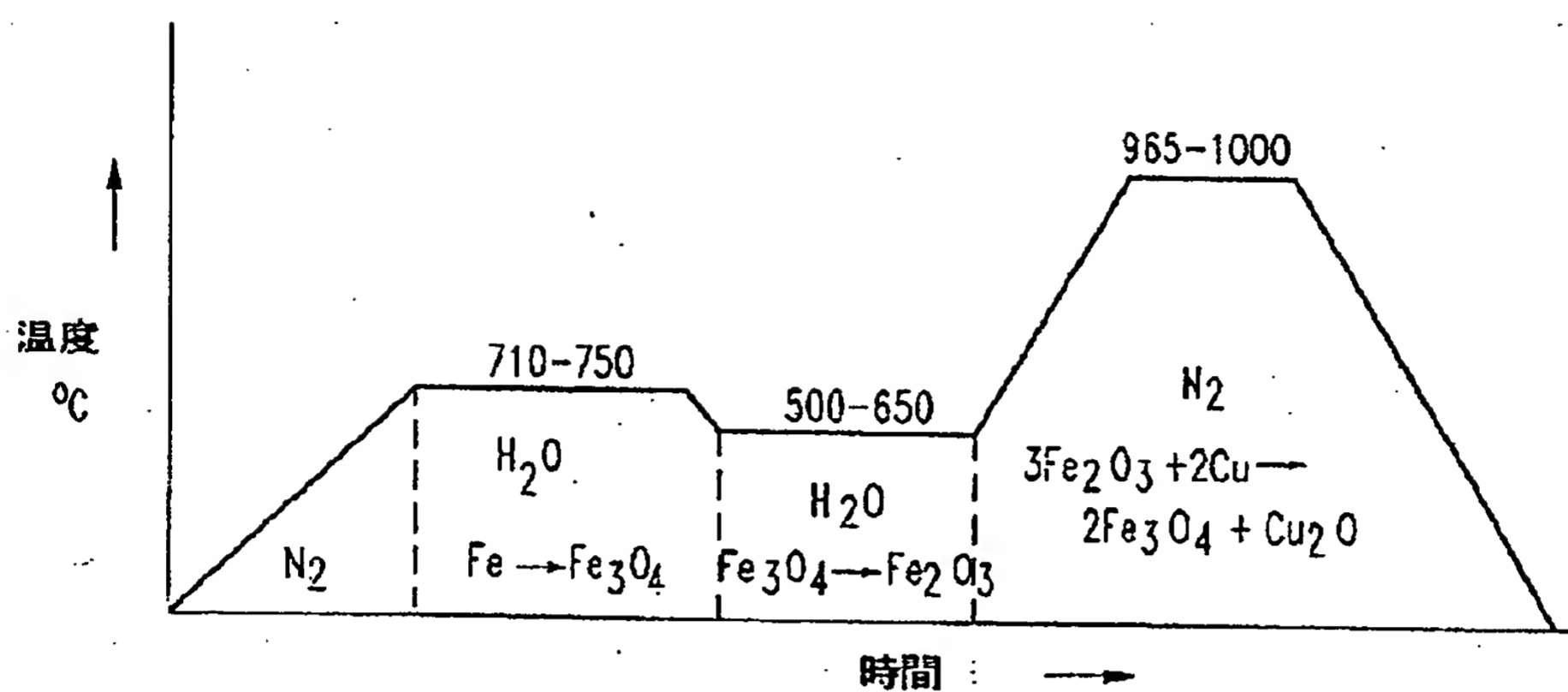
【図4】図1に示す熱力学的関係の第1実施例を有効に利用した2段階水蒸気焼結サイクルのうちの第2段階を示す図である。

【図5】図1に示す熱力学的関係の第2の実施例を有効に利用した1段階水蒸気焼結サイクルを示す図である。

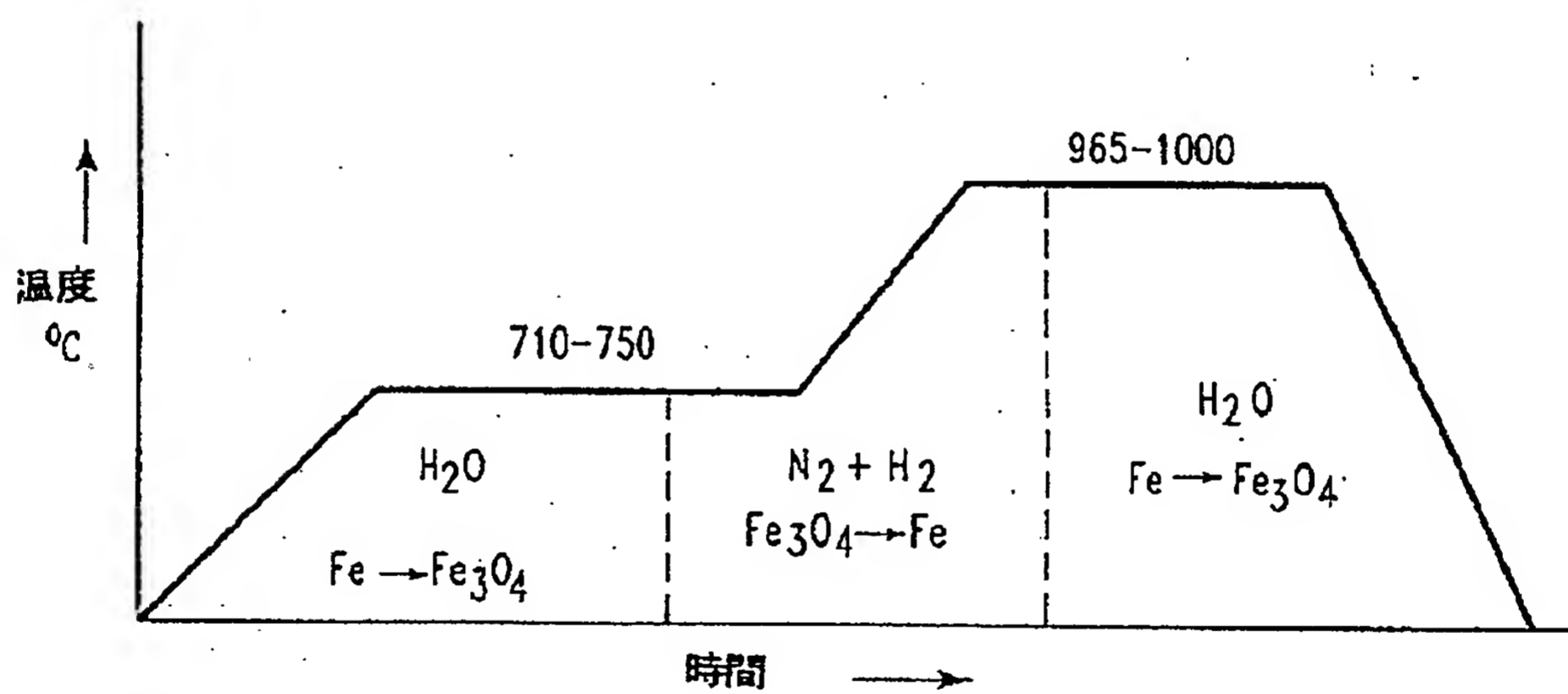
【図1】



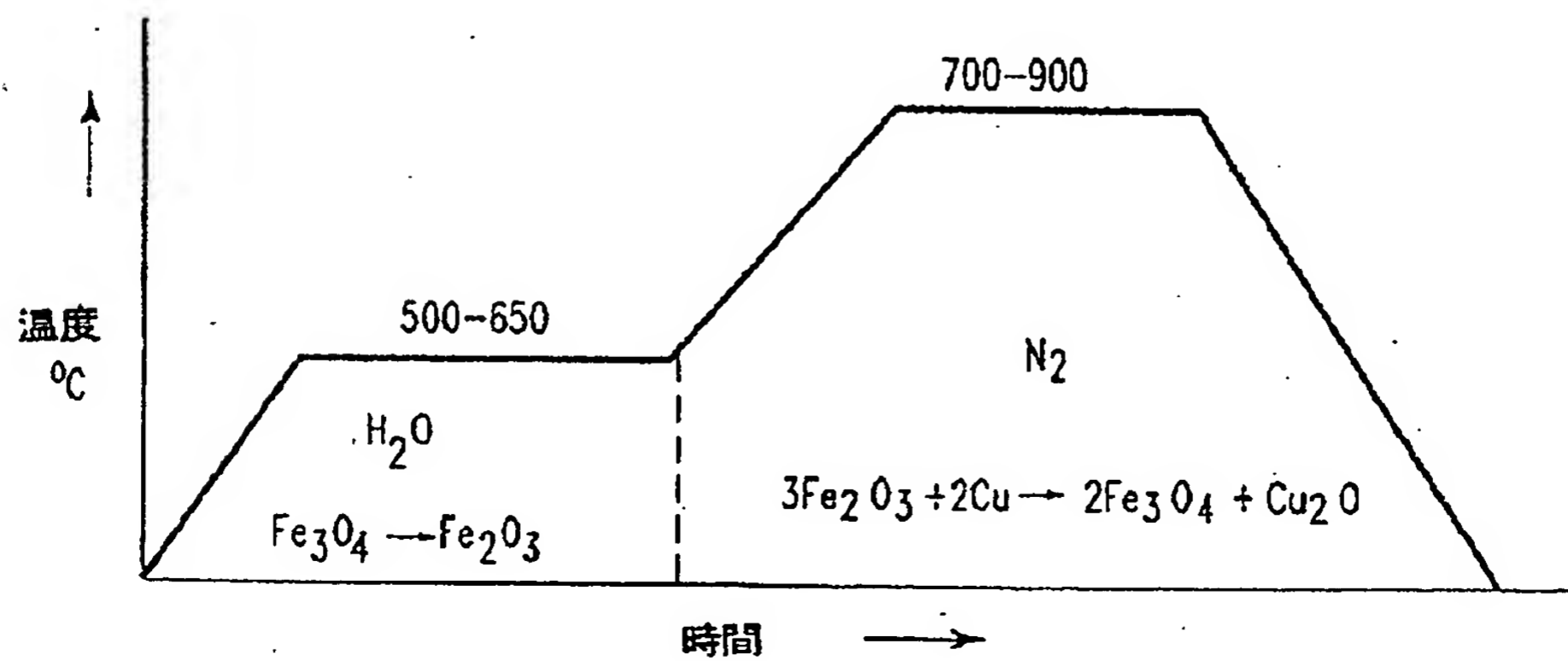
【図2】



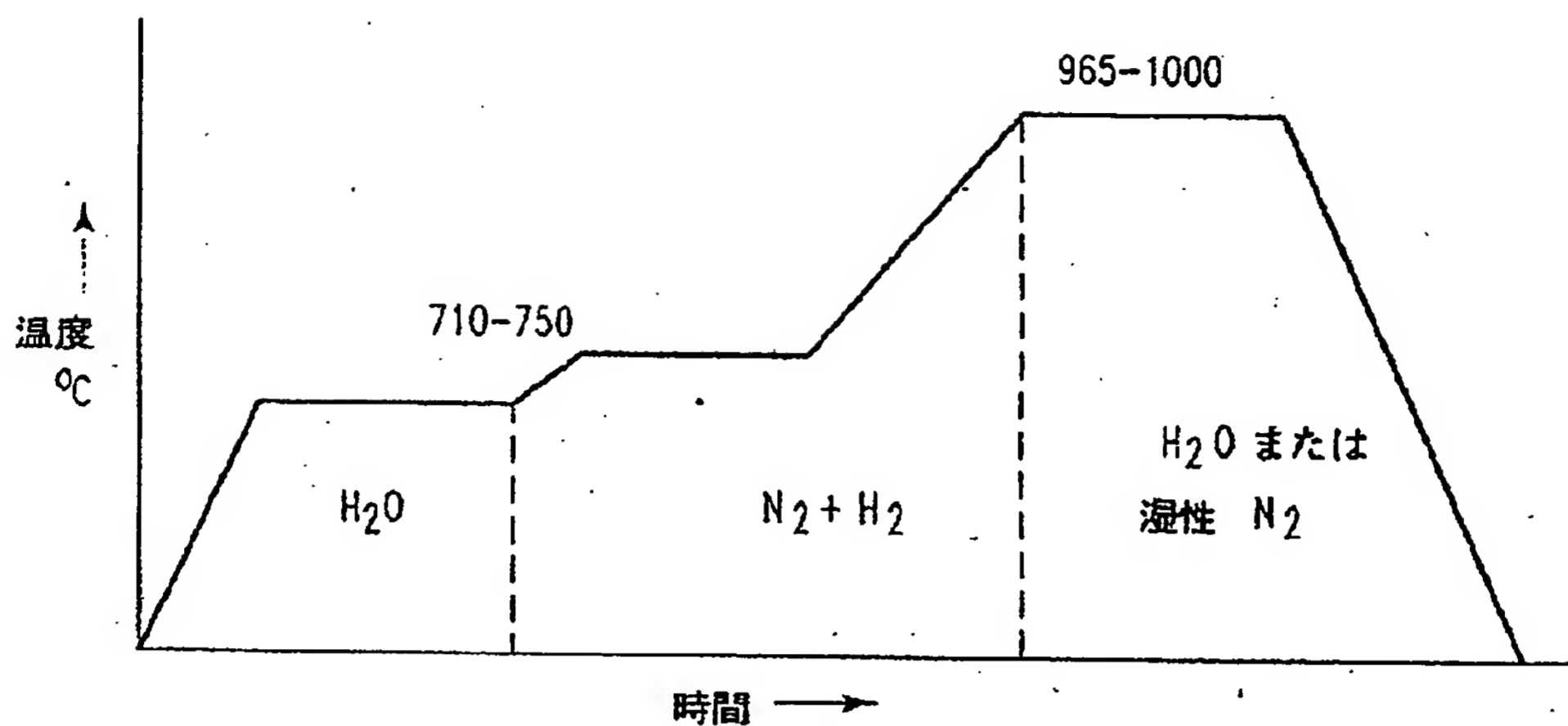
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 レヌカ・シャストリ・ディヴァカルーニ  
アメリカ合衆国06877、コネチカット州リ  
ッジフィールド、オスカレータ・ロード  
153

(72)発明者 ゴーヴィンダラージャン・ナタラージャン  
アメリカ合衆国12569、ニューヨーク州ブ  
レザント・バレー、フォレスト・バレー・  
ロード26

(72)発明者 スリーニヴァサ・エス・エヌ・レディ  
アメリカ合衆国12540、ニューヨーク州ラ  
グランジェビル、バウ・レーン17

(72)発明者 マンフレッド・サメット  
ドイツ連邦共和国7036、シューナイヒ、ガ  
ルテンシュトラッセ5